第28卷 第5期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.5
2016年9月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Sep. 2016

拉森指数对再生水管网腐蚀状况的影响研究

张雅君[1] 杜婷婷[2] 孙丽华[1] 姚凌峰[2] 范登云[2]

1. 北京建筑大学 城市雨水系统与水环境省部共建教育部重点试验室 北京 100044;
2. 北京建筑大学 环境与能源工程学院 北京 100044

摘要: 在模拟真实管网水力条件下,从腐蚀速率、Fe释放、腐蚀产物形貌及成分等方面,研究了拉森指数对碳钢腐蚀的影响。结果表明,不同拉森指数条件下,Fe释放量均随时间的延长而下降,并且拉森指数的增加会使腐蚀速率加快;拉森指数越大,$CaCO_3$的生成量越少;不同拉森指数条件下的腐蚀产物类型差别不大,均随着腐蚀时间的延长向稳定的腐蚀产物α-FeOOH和Fe_3O_4转化。

关键词: 拉森指数 再生水管网 腐蚀速率 铁释放 腐蚀产物

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2016)05-0449-06

Influence of Larson Index on Corrosion of Reclaimed Water Pipeline

ZHANG Yajun[1], DU Tingting[2], SUN Lihua[1], YAO Lingfeng[2], FAN Dengyun[2]

1. Key Laboratory of Urban Stormwater System and Water Environment, Ministry of Education, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
2. School Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China

Abstract: The effect of Larsen index on the corrosion of carbon steel under simulated real hydraulic conditions was studies in terms of corrosion rate, iron release, morphology and composition of corrosion products. It was found that by different Larson indexes, the amount of iron release decreased with time, while the increase of Larson index could accelerate the corrosion rate; the higher Larson index, the less calcium carbonate formation on the steel. There is no obvious distinction on the type of corrosion products under different conditions, which tends to be a stable scale composed of α-FeOOH and Fe_3O_4 gradually with time.

Key words: Larson index, reclaimed water pipeline, corrosion rate, iron release, corrosion product

1 前言

针对管网腐蚀问题,拉森指数通常被用来评价管网的水质稳定性[1],因此研究不同拉森指数下的腐蚀现象及铁释放问题对水质稳定性有重要指导意义。目前,关于拉森指数对腐蚀影响的研究结论并不统一。文献[2,3]认为拉森指数越大腐蚀性就越强;Bondietti等[4]指出硫酸根抑制铁氧化物的溶解,导致水中较低的铁浓度;文献[5,6]却指出SO_4^{2-}、Cl^-浓度对铸铁失重没有影响。目前关于拉森指数对Fe释放的影响研究已经很多,但是关于拉森指数对腐蚀速率、腐蚀产物以及腐蚀形貌的研究相对较少。为了明确再生水水质条件下拉森指数对碳钢腐蚀的影响,本文在配水条件下,研究了拉森指数对碳钢腐蚀速率和铁释放速率的影响,同时结合电镜扫描、能谱分析、X射线衍射分析以及拉曼光谱分析对碳钢腐

定稿日期: 2015-11-23
作者简介: 张雅君,女,1965年生,博士,教授
通讯作者: 孙丽华,E-mail: sunlihuashd@163.com,研究方向为膜污水处理技术
DOI: 10.11903/1002.6495.2015.352

蚀机理进行探讨。

2 实验方法

采用自制的旋转挂片反应器(图1)模拟真实再生水管网的水力条件，以横向的水力环流模拟真实管网中的水力流动，反应器采用连续进水方式，平均水力停留时间为24 h。反应器为圆柱形，容量为6 L，控制温度恒定为30 ℃，挂片转速为80 r/min，运行周期为16 d，期间每个反应器按设定配水每天换水，水质类型不变。每个反应器内放置21个挂片，下层放置10个，上层放置11个，间隔稳固在挂片槽中，每个反应器放置6 L水，按照设计好的取样点(1，2，4，6，8，12和16 d)取样，每次取3个挂片，并取反应器中100 mL混匀后的水用于分析。

实验中所用试片尺寸为：5.0 cm×2.5 cm×0.2 cm，材质为10#碳钢，碳钢材质的主要化学成分(质量分数，%)为：C 0.095，Si 0.170，Mn 0.290，P 0.012，S 0.012，Fe余量，试片按照GB/T699-1999制作。

实验过程中，依据再生水水质进行配水，按拉森指数设计3个工况，拉森指数公式为：

$$LI=\frac{[Cl^-]+2[SO_4^{2-}]}{[HCO_3^-]} \tag{1}$$

式中，$[SO_4^{2-}]$、$[Cl^-]$、$[HCO_3^-]$的单位均为mmol/L，保证碳酸氢根含量不变，改变SO_4^{2-}和Cl^-含量，配制拉森指数值分别为0.50、2.00、4.00的3种水质，配制时所用药品分别为氯化钠、硫化钠、四水硝酸钙、磷酸钠、碳酸氢钠，药品均为分析纯，以超纯水作为配制溶液的基底，溶液按标准方法配制，3种工况水质情况如表1所示，将碳钢片进行预处理后，将其放入3个环形反应器中，加水运行16 d，监测相关水质参数，分别在2，4，6，8，10，12，14和16 d取水样测试总铁浓度(邻菲罗啉分光光度法，岛津UV-1700)，分别在第2，4，6，8，10，12，14和16 d取试片，测试平均腐蚀速率、采用inVia-Reflex显微共焦激光拉曼分析仪进行显微共焦激光拉曼分析，采用X'PERT-PRO MPD X射线衍射 进行分析。采用Quanta 200 FEG分析扫描电镜(SEM)扫描碳钢试样表面，得到腐蚀污垢的微观结构，对比不同工况不同腐蚀时间的污垢形貌变化，同时应用Genesis能谱仪(EDS)分析不同物质的元素组成，辅助判断物质类型。

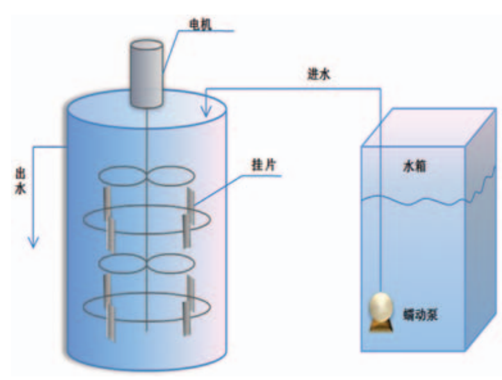


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental device

平均腐蚀速率的计算公式如下：

$$V=\frac{8760\times 10\times\left(m-m_0\right)}{s\cdot t\cdot\rho} \tag{2}$$

式中，V为腐蚀速率，mm/a；m为试片质量损失，g；m_0为试片酸洗空白实验的质量损失平均值，g；s为试片的表面积，cm^2；ρ为试片的密度，g/cm^3；t为实验时间，h；8760与1 a相当的小时数，h/a。

Fe释放速率的计算公式如下：

$$V=\frac{C-C_0}{T-T_0} \tag{3}$$

式中，V为铁释放速率，mg/(L·h)；C为当前水中的铁浓度，mg/L；C_0为前一次取样时水中的铁浓度，mg/L；T为当前时间点，h；T_0为前一次取样的时间点，h。

3 结果与讨论

3.1 拉森指数对腐蚀速率的影响

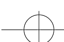
拉森指数(Larson index，简写LI)是评价水质腐蚀性的重要指标，水体拉森指数越大，水的腐蚀性越强[7]。实验过程中，观察不同拉森指数对腐蚀速率的影响，结果如图2所示。

由图2可知，LI=4.00时的腐蚀速率最大，而LI=0.50时的腐蚀速率最低，这与国外研究结论一致[8]。各个工况腐蚀速率的变化趋势基本一致，达到最大腐蚀速率后快速下降，第8 d以后腐蚀速率趋于平缓；并且在LI=0.50和LI=2.00时，在第2 d时达到最大腐蚀速率，分别为0.90和1.11 mm/a，而在LI=4.00时，在第1 d时就达到最大腐蚀速率1.32 mm/a。可

表1 3种工况实验配水方案

Table 1 Water quality for research of LI=0.50, LI=2.00, LI=4.00

LI	Cl^- / mmol·L^{-1}	SO_4^{2-} / mmol·L^{-1}	Ca^{2+} / mmol·L^{-1}	PO_4^{3-} / mmol·L^{-1}	HCO_3^- / mmol·L^{-1}
0.50	0.75	0.38	0.50	0.01	3.00
2.00	3.00	1.50	0.50	0.01	3.00
4.00	6.00	3.00	0.50	0.01	3.00



能是因为在低拉森指数条件下，腐蚀速率较慢，生成的腐蚀结垢松散[9,10]，对碳钢基体不能起到钝化保护作用，导致腐蚀继续发生，腐蚀速率持续上升，在第2 d达到最大值；随着腐蚀的进行，表面垢层对基底的保护作用增强，阻止了腐蚀的进一步加剧[11]，从而使腐蚀速率达到稳定。

3.2 拉森指数对铁释放的影响

据文献报导，腐蚀现象和Fe释放是两个不同的现象[12]；较高的拉森指数能引起显著的Fe释放[13]。实验过程中，观察3种拉森指数下对总Fe释放量和溶解性Fe释放量的影响，实验结果如图3和4所示。

图3为3种拉森指数条件下，水中总Fe含量随时间的变化情况。结果表明，LI值越高，释放的总Fe含量越高。低中高3种LI指数条件下，Fe释放量均在第1 d时为最大量，分别为2.60，3.10和3.45 mg/L，随后快速下降，第2 d时总Fe含量下降率超过50%，之后含量缓慢下降，在16 d时趋近于0。3种LI指数条件下，Fe释放量在第一天达到最大值后快速下降，表明碳钢表面形成的腐蚀垢抑制了Fe释放[14]；随着腐蚀的连续发生，总铁释放量下降趋近于零，表明垢层越来越密实，碳钢基体的铁溶出基本停止，而腐蚀层也趋于稳定，脱落较少。

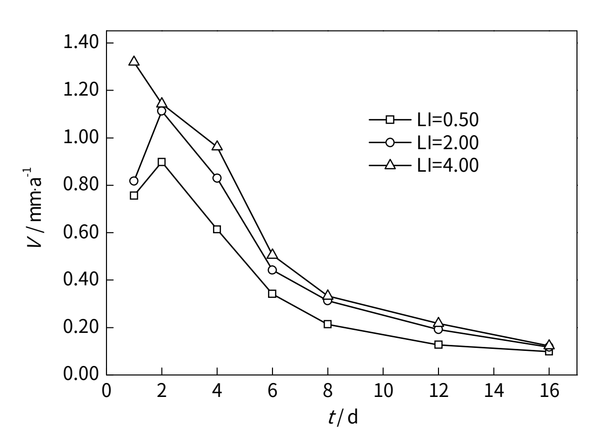


图2 3种拉森指数对腐蚀速率的影响

Fig.2 Influence of three conditions of LI=0.50, LI=2.00, LI=4.00 on corrosion rate

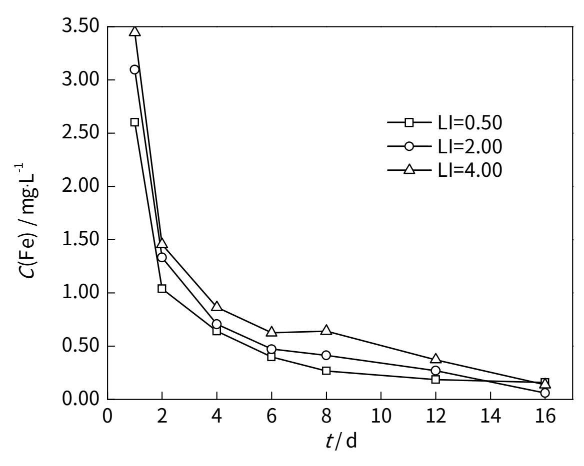


图3 3种拉森指数对水中总Fe含量的影响

Fig.3 Influence of three conditions of LI=0.50, LI=2.00, LI=4.00 on total iron content in water

腐蚀过程中，释放到水中的总Fe包括颗粒性Fe和溶解性Fe[15]。实验过程中，对3种拉森指数下水中的溶解性Fe含量进行分析，结果如图4所示。结果表明，随着总Fe含量的不断减小，溶解性Fe所占的比例逐渐增加。这是因为腐蚀后期形成的密实垢层不易脱落，导致颗粒性Fe含量降低，而垢层中的Fe^{2+}、Fe^{3+}仍然有少量溶出，从而使溶解性铁含量升高。对于LI=2.00在16 d溶解性Fe比例骤然增大可能时因为LI=2.00与LI=0.50比较，对腐蚀垢溶解性强，增大了腐蚀垢层孔隙率，更易于基底Fe的溶出，而与LI=4.00比较，不能达到像LI=4.00时较高浓度的SO_4^{2-}和Cl^-在碳钢表面沉积更多腐蚀垢，保护基底Fe溶出的效果[9]，从而LI=2.00在16 d溶解性铁含量较大，比例较高。

3.3 拉森指数对碳钢界面腐蚀形貌的影响

不同的水质条件对金属腐蚀产物的形貌会产生不同影响，实验过程中，对3种拉森指数条件下形成的腐蚀产物进行SEM观察和EDS分析，结果如图5所示。

结果表明，不同拉森指数下形成的腐蚀产物呈絮状分布，经能谱分析发现主要为Fe氧化物；絮状的Fe氧化物和晶体状的钙氧化物结合在一起。经分析发现，LI=0.50时的钙氧化物含量最高，而LI增加到4.00时的钙氧化物含量明显下降。这是因为较高的SO_4^{2-}、Cl^-会抑制碳酸盐膜即碳酸钙的生成，使附着在腐蚀瘤上的碳酸钙钝化层被铁锈取代[16,17]。

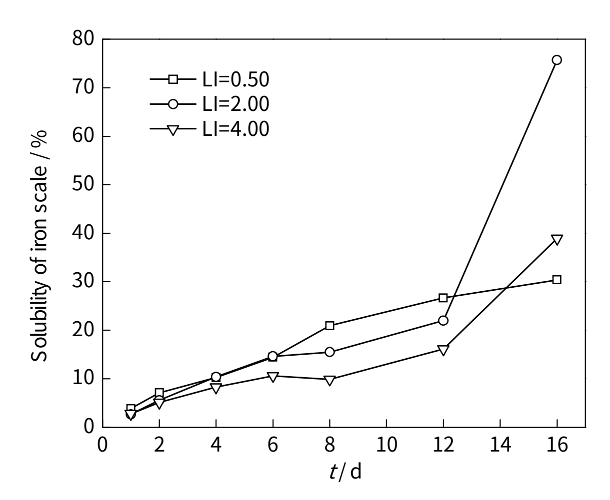
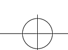


图4 3种拉森指数对溶解性Fe占总Fe含量影响

Fig.4 Influence of three conditions of LI=0.50, LI=2.00, LI=4.00 on soluble iron percentage of total iron content



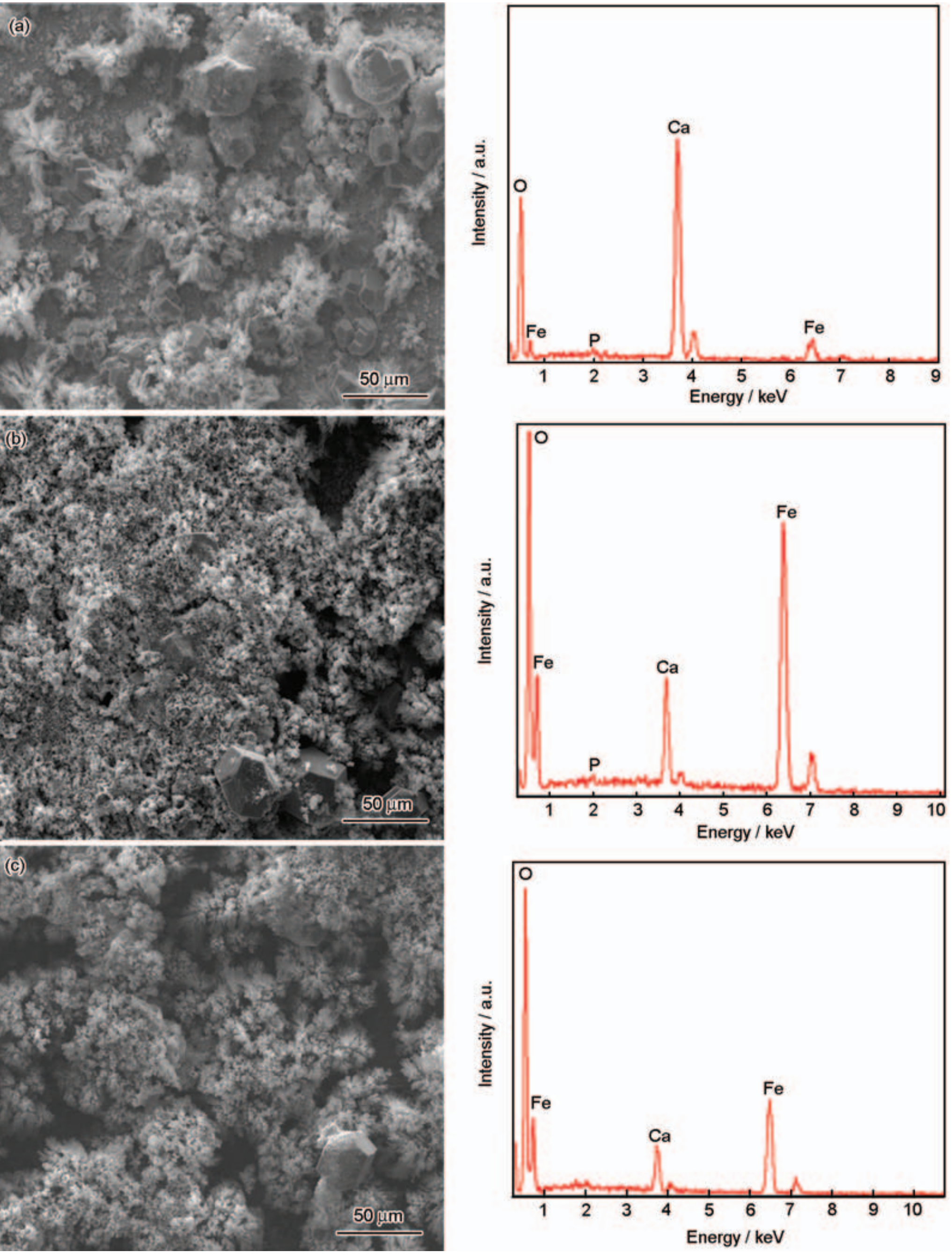


图5 3种拉森指数条件下腐蚀产物的SEM像及EDS结果

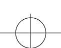
Fig.5 Electron micrographs and EDS results of corrosion products under three conditions of LI=0.50. (a), LI=2.00 (b) and LI=4.00 (c)

另外发现，不同拉森指数条件下的腐蚀层均观察到球状的腐蚀产物，经能谱分析得知为磷铁矿。前期研究发现，磷铁矿易于沉积在腐蚀产物表面，并抑制腐蚀层Fe的溶出[18]，这可能也是Fe释放速率随着时间的延长而下降的原因。

3.4 拉森指数对于碳钢界面腐蚀产物的影响

实验过程中，对不同拉森指数条件下的腐蚀产物种类随时间的变化情况，通过XRD和拉曼光谱进行分析，结果如图6和7所示。

结果表明，3种拉森指数条件下的腐蚀产物在第1 d，第2 d，第8 d，第16 d均以γ-FeOOH、α-FeOOH为主，并且还含有一定量的Fe_2O_3、Fe_3O_4、$CaCO_3$和少量磷铁矿，β-FeOOH含量极少，3种条件下的腐蚀产物成分没有太大差异，说明拉森指数对腐蚀产物的类型没有太大影响，只是影响了腐蚀产物的含量；另外，不同条件下的腐蚀产物在第1 d和第2 d时的量低，导致对碳钢起保护作用的腐蚀垢较少，从而使腐蚀速率和铁释放较快。从第8 d开始，腐蚀产物量和种类增多出现α-FeOOH、Fe_2O_3、Fe_3O_4、磷铁矿等腐蚀产物，表明此时的腐蚀垢趋于稳定[19,20]，对腐蚀的抑



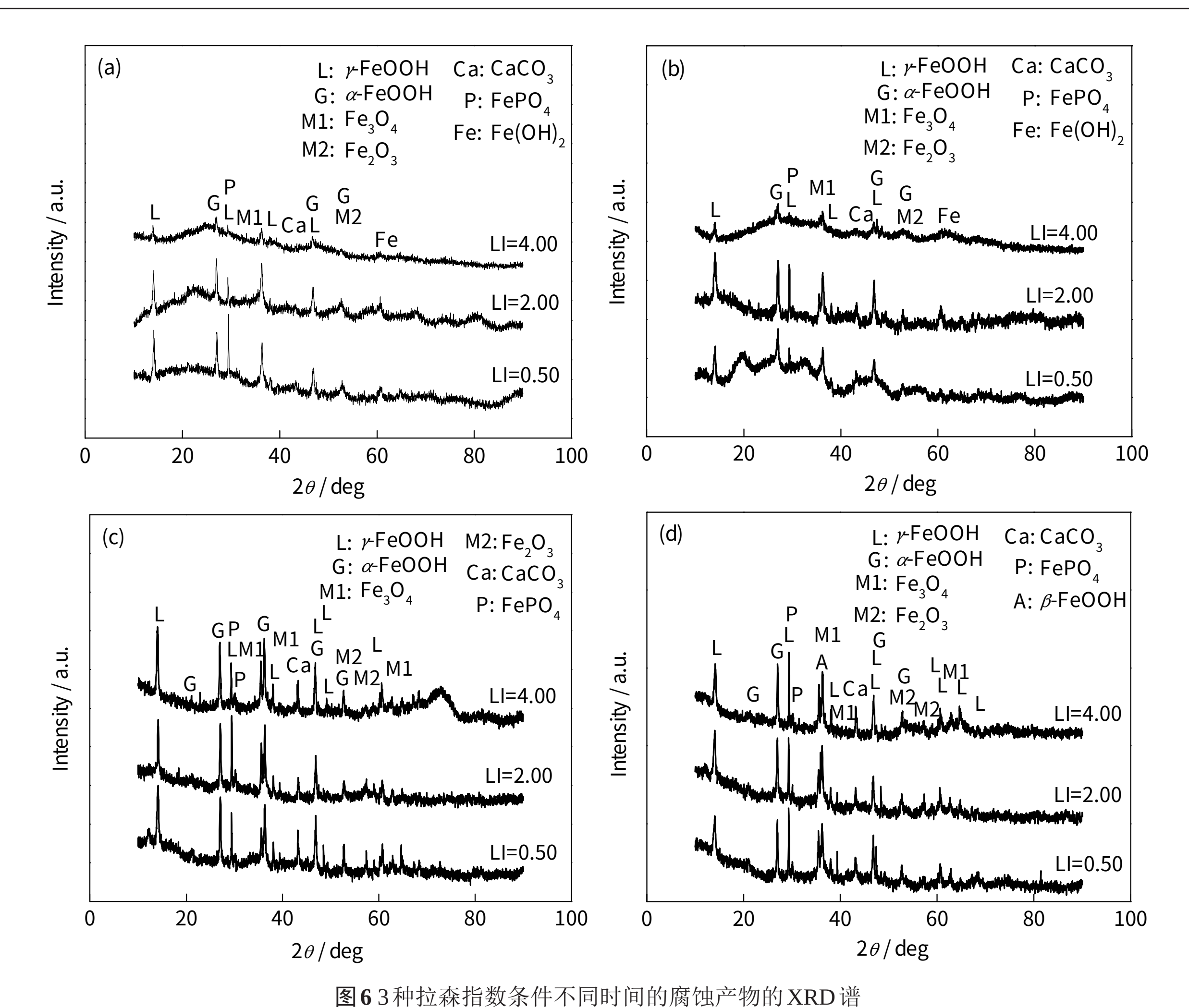


图6 3种拉森指数条件不同时间的腐蚀产物的XRD谱

Fig.6 XRD analysis of pipe scale under three conditions of LI=0.50, LI=2.00, LI=4.00 at first (a), second (b), eighth (c) and sixteenth day (d)

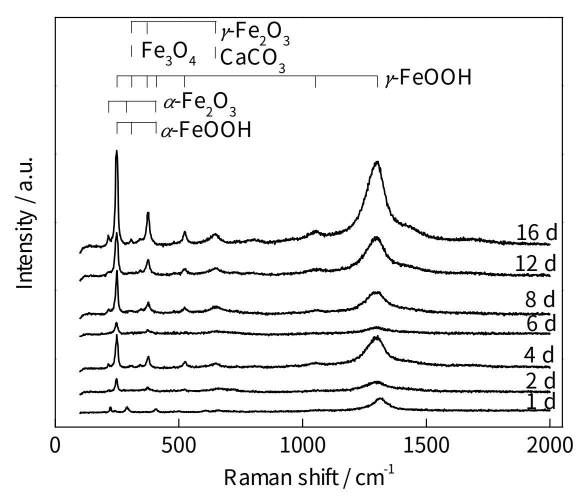


图7 LI=0.50工况下的腐蚀产物拉曼光谱

Fig.7 Raman spectra of corrosion products under conditions of LI=0.50

制效果加强[21]，导致腐蚀速率下降。

为了进一步分析腐蚀产物的类型，对LI=0.50的腐蚀产物进行拉曼分析，结果如图7所示。结果表明，此时形成的腐蚀产物主要为γ-FeOOH、α-Fe_2O_3、γ-Fe_2O_3、Fe_3O_4、α-FeOOH和$CaCO_3$，还有少量磷铁矿，该结果与能谱分析结果一致。另外，从图中可以看到，随着时间推移，α-Fe_2O_3(295 cm^{-1}、414 cm^{-1}) 在1 d时出现，在后期逐渐消失；α-FeOOH (299 cm^{-1})、Fe_3O_4(300 cm^{-1}) 逐渐出现；而γ-FeOOH (380，526，1307 cm^{-1})、γ-Fe_2O_3(645 cm^{-1}) 始终存在，同时还存在少量$CaCO_3$(690 cm^{-1})。表明腐蚀产物会随时间推移转化为稳定腐蚀产物α-FeOOH、Fe_2O_3和Fe_3O_4。

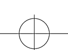
4 结论

(1) LI=4.00时腐蚀速率最大，并且在第一天就达到最大腐蚀速率，而LI=2.00和0.50时腐蚀速率相较于前者较低，并且在第2 d才达到最大腐蚀速率。腐蚀速率和拉森指数呈正相关。

(2) Fe释放量随拉森指数的升高而增大，Fe释放量随腐蚀时间的延长而下降。

(3) 随着拉森指数的增加碳钢表面碳酸钙的生成量逐渐减小，拉森指数在一定程度上抑制了碳酸钙的生成量。

(4) 不同拉森指数条件下，腐蚀产物的类型差



别不大，腐蚀产物主要包括α-FeOOH、Fe_2O_3、Fe_3O_4、$CaCO_3$和少量磷铁矿，后期占主导地位的α-FeOOH和Fe_3O_4使管垢结构更为稳定，并且可起到保护膜的作用，从而抑制碳钢基底的进一步腐蚀。

参考文献

[1] Ishii S K L, Boyer T H. Evaluating the secondary effects of magnetic ion exchange: focus on corrosion potential in the distribution system [J]. Desalination, 2011, 274: 31

[2] Lytle D, Sarin P, Snoeyin V. The effect of chloride and orthophosphate on the releaseof iron from a cast iron pipe section [J]. J. Water Supply: Res. Technol., 2005, 54(5): 267

[3] Sarinl P, Snoeyink V L, Lytle D A, et al. Iron corrosion scales:model for scalgrowth,ironrelease,and colored water formation [J]. J. Environ. Eng., 2004, 130(4): 364

[4] Bondietti G, Sinniger J, Stumm W. The Reactivity of Fe (III) (Hydr) OXIDES: Effects of ligands in inhibiting the dissolution [J]. Colloid. Surf.: Physicochem. Eng. Asp., 1993, 79(2/3)A: 157

[5] Van Der Merwe S W. The effect of water quality variables on the corrosive behavior of water coagulated with a cationic polyelectrolyte and with lime/activated silica [J]. Water Supp., 1988, 6(4): SS2

[6] Piron D L, Morgan G C, Labine P, et al. Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods [M]. Canada: ASTM Publication Code Number (PCN), 1984

[7] McNeill L S, Edwards M. Iron pipe corrosion in distribution ststems [J]. Am. Water Works Association, 2001, 93(7): 88

[8] Larson T E, Skold R V. Corrosion and tuberculation of cast iron [J]. Am. Water Works Assoc., 1957, 49(10): 1294

[9] Feigenbaum C, Yahalom G. Scale protection criteria in natural waters [J]. Corrosion, 1978, 34(4): 133

[10] Li X X, Wang H B, Zhang Y, et al. Characterization of the bacterial communities and iron corrosion scales in drinking groundwater distribution systems with chlorine/chloramine [J]. Int. Biodeter. Biodegrad., 2014, 96: 71

[11] Wang H B, Hu C, Hu X X, et al. Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system [J]. Water Res., 2012, 46: 1070

[12] Sarin P. Iron release from corrosion scales in old/steel drinking water distribution pipes [D]. Illinois: University of Illinois at Urbana-Champaign, 2001

[13] Hatch G B, Rice O. Influence of water composition on the corrosion of steel [J]. Am. Water Works Assoc., 1959, 51: 719

[14] Mutoti G, Dietz J D, Imran S, et al. Development of a novel iron release flux model for distribution systems [J]. Am. Water Works Assoc., 2007, 99(1): 102

[15] Sarin P, Snoeyink V L, Bebee J, et al. Iron release from corroded iron pipes in drinkingwater distribution systems: effect of dissolved oxygen [J]. Water Res., 2004, 38: 1259

[16] 赵伟. 低硬低碱条件下水质化学稳定性评价体系的构建 [D]. 长沙: 湖南大学, 2012

[17] 刘杨. 水质变化对腐蚀管段中铁释放的影响 [D]. 天津: 天津大学, 2010

[18] Rios J F, Calderón J A, Echeverría F, et al. Design of a model system for the study of corrosion of pipe material and its contribution in deterioration of drinking water quality [J]. Revista Facultad De Ingenieria-Universidad De Antioquia, 2008, 43: 102

[19] Zhang Y, Edwards M. Anticipating effect of water quality changes on iron corrosion and red water [J]. J. Water Supply Res. Technol. - Aqua, 2007, 56(1): 55

[20] Yang F, Shi B, Gu J, et al. Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in drinking water distribution system [J]. Water Res., 2012, 46(16): 5423

[21] Pryor M J, Cohen M. The inhibition of iron by some anodic inhibitors [J]. Electrochem. Soc., 1953, 100(5): 203

